

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:547.315.2

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ВЕЛИЧИН

Ягфаров М. Ш.

Рассмотрены некоторые недостатки современных методов определения степени кристалличности полимеров. Показана необходимость учета степени дефектности кристаллической фазы в методах, основанных на сопоставлении свойств сравниваемых образцов. Эта задача может быть решена путем одновременного измерения параметров как кристаллической, так и аморфной части полимера. Такой подход позволяет контролировать пропорциональность между рассматриваемыми параметрами и фазовым составом. Изложены методические особенности теплового метода, основанного на использовании данного принципа.

Оценка кристалличности на основе тепловых измерений – наиболее простой и удобный метод. В работе [1] отмечается, что измерение теплот плавления является самым чувствительным методом обнаружения кристалличности.

После проведения работ [2, 3] тепловой метод применялся как относительный способ определения кристалличности, основанный на использовании дополнительных данных, полученных другими методами. При этом степень кристалличности ω вычислялась по формуле

$$\omega = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^*}{\Delta H_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^*$ – теплота плавления исследуемого образца; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления полностью закристаллизованного полимера, которая рассчитывается на основе данных, полученных другими методами (рентгеновский метод, ЯМР, ИК-спектроскопия).

В этом способе возможности тепловых величин для анализа фазового состава использованы далеко не полно. Ограниченностю его состоит не только в зависимости от других методов. В основе этого способа лежит предположение о том, что при определении степени кристалличности разными методами должны получаться одинаковые результаты. Однако различные методы отражают различный уровень совершенства в кристаллической фазе и соответственно дают различные значения ω [1, 4–6]. В связи с этим необходимо заметить, что для установления точности метода определения ω нельзя исходить из данных, полученных другими методами, как это предлагается в работе [7].

В работе [8] описывается независимый метод определения степени кристалличности на основе измерения тепловых величин, для использования которого не требуется данные, полученные другими методами, или же предварительное знание массы кристаллической фазы m_k в каком-нибудь состоянии образца. Метод основан на измерении двух тепловых величин для данного состояния образца: теплового эффекта плавления (кристаллизации) и скачка теплоемкости при расстекловывании (расстекловывании). Сопоставление этих данных для двух состояний одного и того же образца, отличающихся степенью кристалличности, позволяет получить простую формулу для определения m_k

$$m_k = \frac{mA(1-B)}{A-B}, \quad (2)$$

где A – отношение тепловых эффектов плавления (кристаллизации); B – отношение скачков теплоемкости при расстекловывании (стекловывании); m – масса образца.

Метод основан на двух очевидных положениях: величина теплового эффекта пропорциональна количеству кристаллической фазы, величина скачка теплоемкости

при стекловании (расстекловывании) пропорциональна количеству аморфной фазы

$$m_a = f_1 \Delta C_p \quad (3)$$

$$m_k = f_2 Q, \quad (4)$$

где m_a – масса аморфной фазы; ΔC_p – скачок теплоемкости при стекловании (расстекловывании); Q – тепловой эффект плавления (кристаллизации); f_1 , f_2 – коэффициенты пропорциональности.

Расчетная формула (2) выведена на основе двухфазной модели

$$m_a + m_k = m \quad (5)$$

Необходимо отметить, что метод точно конкретизирует модель полимера, которую он определяет. Так, за аморфную фазу принимается та масса полимера m_a , которая обладает сегментальной подвижностью и участвует в скачке теплоемкости при стекловании (расстекловывании) (3). Вся оставшаяся масса полимера принимает определенное участие в тепловом эффекте кристаллизации (плавления) (4) и относится к массе кристаллической фазы m_k . Известно, что в полимерах эта фаза представляет собой весьма дефектные кристаллические образования со значительным количеством неупорядоченного вещества. Однако, как отмечается в работе [9], « эти неупорядоченные области являются неотъемлемой частью реального полимерного кристалла, они не могут быть от него отделены и не могут рассматриваться как аморфная фаза».

Тепловой метод не является структурным методом и не может рассмотреть конкретную дефектность кристаллической структуры, однако обладает известной структурной чувствительностью [1]. В частности, в данном случае такая чувствительность проявляется в том, что степень дефектности отражается на величине теплового эффекта плавления (кристаллизации), отнесенной к единице массы кристаллической фазы, т. е. на энталпии фазового превращения. Чем больше дефектность кристаллической структуры, тем меньше по методу получается энталпия плавления (кристаллизации).

Таким образом, определяемая по методу [8] кристаллическая фаза соответствует природе полимерного состояния вещества, и рассчитанная по такой модели степень кристалличности имеет не меньшую практическую и теоретическую значимость, чем, например, находимое рентгеноструктурным анализом количество достаточно хорошо образованных кристаллитов. Вместе с тем при применении метода [8] нельзя упускать из виду, что степень кристалличности, определяемая им, включает всю массу кристаллической фазы, m_k соответствует количеству кристаллических образований во всем их многообразии, так как все они участвуют в тепловом эффекте фазового превращения полимера. Поэтому m_k будет больше, чем определяемая рентгеноструктурным анализом.

Изложенная выше конкретизация фазовой модели открывает возможность измерения степени кристалличности с большей точностью, чем это принято считать допустимым в полимерах (5–10%). Действительно, обе величины, на основе которых вычисляется m_k , могут быть калориметрически измерены с высокой точностью. Поэтому погрешность расчетов m_k определяется по существу точностью соблюдения условий, на которых основан метод.

Последнее обстоятельство требует особого внимания, так как на практике легко допустить нарушение этого положения [7]. Дело в том, что вывод расчетной формулы (2) основан на предположении о пропорциональности масс аморфной и кристаллической фазы определенным параметрам для двух сравниваемых состояний образца, т. е. на постоянстве коэффициентов f_1 и f_2 в уравнениях (3) и (4). Для выполнения этого условия необходимо, чтобы сопоставляемые состояния полимера имели одинаковую степень совершенства кристаллической структуры. Иначе говоря, они должны отличаться лишь количеством кристаллической фазы, но иметь одинаковую степень дефектности в обоих случаях. На практике легко установить соответствие этому условию полученных экспериментальных данных. Действительно, в таком случае график уравнений

$$\Delta C_p = \frac{m}{f_1} - \frac{f_2}{f_1} Q \quad (6)$$

в координатах ΔC_p , Q представляет собой прямую линию. (Уравнение (6) получено подстановкой выражений (3) и (4) в равенство (5).) Поэтому на практике сравнивают не два, а три–пять и более состояний образца, и полученные данные представляют в виде графика скачок теплоемкости – тепловой эффект. При этом связь между экспериментальными данными ΔC_p и Q в пределах точности опыта должна представлять прямую линию. Если опытные данные допускают такую аппроксимацию, то они применимы для определения m_k по способу [8], если нет, то это указывает на то, что изменение степени кристалличности проведено недостаточно корректно для применения метода. График позволяет также найти границы участка, где метод [8] может быть использован для определения степени кристалличности. Применение же его на участке, где зависимость между опытными данными

существенно отличается от линейной, будет некорректно. Вместе с тем эта часть графика также является информативной, так как позволяет судить о характере изменений, которые происходят в фазовой структуре полимера.

Использование графика необходимо также для контроля соответствия измеряемого теплового эффекта и скачка теплоемкости одному и тому же фазовому составу образца. Рассматриваемые процессы разделены значительным температурным интервалом, в котором может происходить изменение фазового состава. По этой причине во всех случаях, когда есть возможность, необходимо использовать данные теплового эффекта кристаллизации как процесса, происходящего в более близкой к стеклованию температурной области. В других случаях эксперимент надо проводить так, чтобы влияние изменения фазового состава на результаты было минимальное, или же при помощи дополнительных опытов исключить это влияние на рассматриваемые величины.

Необходимо подчеркнуть, что линейность зависимости между экспериментальными данными указывает одновременно на постоянство двух коэффициентов f_1 и f_2 (3) и (4). Иначе говоря, она указывает не только на одинаковую степень совершенства кристаллической фазы в сравниваемых состояниях образца, но и на сохранение пропорциональности между массой аморфной фазы и скачком теплоемкости при расстекловывании (стекловании). Причем при нарушении последней изменяется и член m/f_1 в уравнении (6), поэтому в конкретных случаях при помощи дополнительных экспериментов можно установить, какой же из коэффициентов является причиной нарушения линейной зависимости опытных данных.

Отметим, что большинство существующих в литературе методов определения степени кристалличности, как и указанный в начале статьи метод [2, 3], основаны на одном общем принципе: на сопоставлении какого-нибудь свойства исследуемого образца полимера с этим же свойством его при 100%-ной кристалличности. Этот принцип предполагает пропорциональность между рассматриваемым свойством и степенью кристалличности. Между тем сохранение пропорциональности экспериментально не контролируется, хотя в полимерах она в зависимости от условий явно может быть нарушена. Метод [8] дает общий принцип контроля такой пропорциональности, а именно одновременное измерение свойств не только кристаллической фазы, но и аморфной, причем для нескольких состояний полимера. В частности, когда кристаллический полимер способен полностью аморфизоваться, m_k можно вычислить из определения m_a по скачку теплоемкости для данного состояния, деленному на скачок теплоемкости при стекловании (расстекловывании) полностью аморфного образца. Однако при этом пропорциональность между m_a и скачком теплоемкости никак не контролируется, в принципе она может быть и нарушена. Поэтому и для таких полимеров более правильным способом определения m_k является применение метода [8].

Только в структурных методах определения m_k (рентгеноструктурный анализ, ЯМР) исключается влияние на результаты различия в степени дефектности кристаллической фазы рассматриваемых образцов, хотя определенные сложности здесь тоже возникают. Величины термодинамических параметров существенно зависят от дефектности кристаллической фазы. Поэтому метод, в котором они используются для определения степени кристалличности, будет корректным только в том случае, если он обеспечивает контроль за пропорциональностью между исследуемым свойством и количеством кристаллической фазы. Рассмотрим с этой точки зрения два основных метода определения m_k , использующих термодинамические параметры.

Так, величина теплового эффекта плавления является функцией не только количества кристаллической массы, но и степени дефектности ее. На основе метода [2, 3] правильные результаты можно получить только тогда, когда сопоставляемые состояния образца, для которых проводится сравнение тепловых эффектов по формуле (1), имеют одинаковую степень совершенства кристаллической структуры. Степень дефектности кристаллической фазы в полимерах зависит от предыстории, T_{kp} , легко изменяется при изменении температуры, длительности отжига и т. д. Поэтому результаты, полученные по методу [2, 3], могут быть ошибочными. При этом мы имеем в виду определение конкретного значения m_k . Встречающееся иногда в литературе рассмотрение степени кристалличности как некоторой абстрактной величины, эквивалентной массе идеальных кристаллов, лишено практического смысла. Степень кристалличности является важнейшим параметром частично-кристаллического полимера, влияющим на все его свойства и содержащим существенную информацию о его фазовых особенностях, и подход к нему должен быть как к конкретной величине, а не как к абстрактной.

Параметр, применяемый в дилатометрии для определения степени кристалличности (плотность или удельный объем), также зависит не только от соотношения фаз, но и от степени дефектности кристаллических образований. Здесь одновременно рассматриваются и кристаллическая, и аморфная фаза, но используется только один параметр. Поэтому контроль за постоянством степени дефектности, необходимый для однозначного определения m_k на основе рассматриваемого параметра, не может быть осуществлен. Разность плотностей аморфной и кристаллической фаз не превышает 3–10% [10]. При такой малой разности контроль за уровнем дефектности особенношен.

Рассматривая вопрос определения степени кристалличности, необходимо обратить внимание еще на следующее обстоятельство. До сих пор независимыми методами определения m_k были структурные методы: рентгеноструктурный анализ, ЯМР. В термодинамических методах, за небольшим исключением, используются данные структурных методов. Такое положение привело к тому, что практически в литературе установился односторонний подход к понятию степени кристалличности, подход только с точки зрения геометрического порядка. Понятие «степень кристалличности» по существу оказалось оторванным от понятия «термодинамическая фаза». Действительно, рассмотрение накопленного в настоящее время значительного материала по определению m_k различными методами показывает, что каждый структурный метод имеет свой критерий измерения степени кристалличности. Таким критерием является в соответствии с особенностями метода некоторый уровень совершенства кристаллизаторов, на основе которого данная кристаллическая масса включается в кристаллическую фазу. Как правило, при этом к аморфной фазе относят не только всю массу, дающую скачок теплоемкости при стеклования, но и часть наиболее дефектных кристаллов, участвующих не в скачке теплоемкости, а в тепловом эффекте фазового превращения (в ЯМР иногда наблюдается обратная картина). Эта смесь уже не может быть названа фазой, так как входящие в нее массы обладают неодинаковыми свойствами. Значение критерия в зависимости от примененной методики часто оказывается различным и в пределах одного и того же метода. Например, в работе [11] отмечается, что в рентгеновском методе имеется семь различных способов определения m_k полиэтилентерефталата, и каждый из них дает свой результат. В этих условиях понятие «степень кристалличности» в значительной мере является малосодержательным с чисто физической точки зрения [9]. Величины, определенные различными методами, естественно будут различаться. В работе [12] показано, что в ряде случаев совпадение результатов различных методов оказалось следствием калибровки на основе одинаковых и тех же данных. Нередко наблюдаемый в полимерах весьма близкий уровень упорядоченности в аморфной и кристаллической фазах не может не привести к неоднозначности, отсутствию четкой определенности параметра m_k , если подход к его определению будет базироваться только на структурных методах. Фазы различаются не только геометрическим порядком, но и энергетическим. Особую важность этого обстоятельства при рассмотрении полимеров подчеркивал еще Каргин [13]. Какой бы высокий порядок ни существовал в аморфной фазе и как бы ни была дефектна кристаллическая фаза, различие между ними отражается в ряде термодинамических величин. Само понятие «фаза» является термодинамическим понятием. Определение ее на основе термодинамических величин позволяет внести однозначность в определение параметра m_k и, безусловно, обогатит данные структурных методов. Однако используемый при этом термодинамический метод должен быть независимым.

Рассмотрим определение степени кристалличности полибутиадиена на основе метода [8], в котором используются только термодинамические величины. Выше было показано, что обязательным условием методики является построение графика «тепловой эффект — скачок теплоемкости». Полученная прямая далее используется для определения m_k . В принципе параметры любой точки прямой могут быть взяты для расчета. Это позволяет выбрать точки, достаточно удаленные друг от друга, и тем самым уменьшить ошибку расчета. По полученным данным рассчитывается энталпия кристаллизации (плавления) для данного полимера (или обратная ей величина m_k/Q) и на ее основе по величине теплового эффекта находится кристалличность рассматриваемого состояния образца.

На основании графика можно рассчитывать m_k не только по формуле (2), но и по равенствам

$$m_k = m \left(1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p^n} \right) \quad \text{или} \quad m_k = \frac{Q}{\Delta H} m, \quad (7)$$

где ΔC_p^n — скачок теплоемкости полностью аморфного образца; ΔH — энталпия кристаллизации (плавления).

Необходимые для расчета значения ΔC_p^n и ΔH находятся путем экстраполяции прямой до пересечения с осями координат. Отличие последнего равенства от формулы (1) заключается в том, что ΔH представляет собой тепловой эффект закристаллизованного на 100% образца той же степени дефектности, что и исследуемый образец с тепловым эффектом Q .

Исследованный нами полибутиадиен представлял собой стереорегулярный каучук марки СКД с $M=211\,000$, содержащий 90% цис-1,4-изомеров. Определение степени кристалличности проводили при разных температурах в области предплывания. Для измерения тепловых величин использовали сканирующий калориметр DSC-2 и тепловой мост [14]. Опыт проводили по следующей схеме.

Расплав СКД, выдержаный при 70° в течение 5 мин., резко охлаждали до температуры кристаллизации и в изотермических условиях начинали кристаллизацию. Через некоторое время кристаллизацию прерывали и образец резко охлаждали ниже T_c . При этом фазовое состояние как бы «замораживается». Для данного состояния проводили расстекловывание и определяли скачок теплоемкости. Далее эту операцию повторяли несколько раз, изменения время кристаллизации, а следовательно, и долю

Анализ фазового состава полибутадиена в области предплавления *

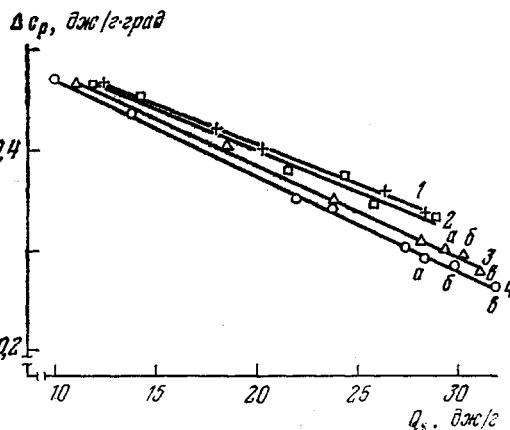
T, °C	$\Delta C'_p$	$\Delta C''_p$	$\frac{m_k''}{Q''}$	$Q_k^{**}, \text{дж/г}$	$m_k^{**}, \%$	$\Delta H^{**}, \text{дж/г}$
	дж/с·град	дж/с·град	Q''	дж/с	%	
-84	0,540	0,303	0,0170	31,8	54	58,5
-74	0,541	0,316	0,0161	31,2	50	62
-54	0,543	0,343	0,0143	29,0	42	69
-48	0,548	0,348	0,0142	28,5	40	71

* $Q' = 2,00$; $Q'' = 27,0 \text{ дж/с}$.

** Данные для образца, закристаллизованного в течение 5 час.

закристаллизованной части. Таким способом легко получить данные о соотношениях скачков теплоемкости при расстекловывании и тепловых эффектов кристаллизации практически для одинаковых фазовых и структурных состояний полимера.

На рисунке приведены полученные по этой методике данные. Видно, что значения ΔC_p и Q для каждой температуры кристаллизации укладываются на прямые линии с точностью 0,5–1,5%. Расчет m_k по уравнению (2) приведен в таблице. При-



Зависимость между величинами скачка теплоемкости при расстекловывании и теплового эффекта кристаллизации полибутадиена при различных температурах кристаллизации:

1 — —48; 2 — —54; 3 — —74, 4 — —84°; а, б, в — параметры, полученные через 1,5; 3 и 5 час. кристаллизации

чиной уменьшения m_k при повышении T_{kp} является уменьшение дефектной части кристаллической структуры [15, 16]. На графике это отражается в виде изменения наклона прямых.

Используя уравнения (6) и (7), на основе простых расчетов можно определить массу и энталпию плавления той части кристаллической фазы, которая подвергается изменению в рассмотренной области предплавления. Энталпия плавления этой части с понижением температуры уменьшается, следовательно, путем экстраполяции можно найти температуру, при которой значение ее равняется нулю. Для рассматриваемого образца такой температурой оказалась —99°. Расчет теплового эффекта кристаллизации при этой температуре дал величину 34 дж/г, а степень кристалличности — 60%. Это, очевидно, максимальная степень кристалличности полибутадиена, которая может быть получена при кристаллизации из расплава.

Институт органической
и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
24. II 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. К. Годовский, Термофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, 102.
- М. Дол, Химия и технология полимеров, 1962, № 1, 3.
- М. Дол, Химия и технология полимеров, 1967, № 1, 62.
- Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.

5. I. D. Hoffman, SPE Trans., 4, 315, 1964.
 6. B. Wunderlich, Kolloid-Z., und Z. für Polymere, 231, 605, 1969.
 7. S. I. Hobbs, G. I. Mankin, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1907, 1971.
 8. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., А11, 1195, 1969.
 9. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
 10. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976.
 11. Ch. Ruscher, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 11, 1964.
 12. S. Kavesh, J. M. Schultz, Polymer Engng Sci., 9, 331, 1969; 9, 452, 1969.
 13. V. A. Kargin, J. Polymer Sci., 30, 247, 1958.
 14. М. Ш. Ягфаров, Авт. свид., 190624, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 2, 103.
 15. Г. Пахман, Химия и технология полимеров, 1966, № 5, 3.
 16. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
-

**TOWARD THE PROBLEM OF THE DETERMINATION
OF THE CRYSTALLINITY OF POLYMERS ON THE BASIS
OF THE MEASUREMENT OF THERMAL VALUES**

Yagpharov M. Sh.

Summary

Some shortcomings of the modern methods for the determination of the degree of polymeric crystallinity are considered. A necessity to consider the defectness degree of crystalline phase in the methods based on the comparison of properties of the specimens compared is shown. This problem can be solved by means of the simultaneous measurement of the parameters of both the crystalline and amorphous parts of a polymer. Such an approach allows to control the proportionality between the parameters considered and phase state. The methodical features of the thermal method based on the use of the given principle are given.

УДК 541.64:535.4

**О ПРИМЕНЕНИИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ТЕРМОСТАРЕНИЯ НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА**

Афанасьев С. В., Бабаян В. Г., Алексюк Г. В.

Для исследования процесса структурирования бутадиен-нитрильного каучука при повышенных температурах применен метод светорассеяния. Определено изменение мутности из волнового экспонента n в уравнении Ангстрема в ходе старения СКН-26. Показано, что строение фенольного стабилизатора сильно сказывается на вышеупомянутых параметрах. Это позволяет использовать спектротурбидиметрию для изучения термоокисления диеновых эластомеров.

Для решения исследовательских и технологических задач в производстве полимерных материалов широкое применение находит спектротурбидиметрия, оказавшаяся весьма полезной при изучении надмолекулярных частиц поливинилового спирта, теплостойкого поливинилхлорида, акетата и ксантофената целлюлозы и ряда других высокомолекулярных систем [1].

Мы применили метод светорассеяния для исследования термостарения бутадиен-нитрильного каучука, которое сопровождается, как известно, спивкой полимерных цепей и потерей растворимости эластомеров. В отличие от распространенных методов, базирующихся на определении содержания геля, спектротурбидиметрия позволяет проследить изменение структуры каучука в начальный период термостарения и задолго до гелеобразования выявить направление протекания процесса.

С помощью спектрофотометра СФ-4А проводили определение параметров светорассеяния растворов каучуков: мутности τ и волнового экспонента n в уравнении Ангстрема: $\tau \sim \lambda^{-n}$, где $\tau = 2,3 D/l$ (l — толщина рассеивающего слоя, D — оптическая плотность раствора полимера).